Aus dem Physikalischen Institut.

Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Hans-Joachim v. Braunmühl
aus Breslau

Promotion: 5. März 1927

Rigorosum: 21. Juli 1926

Berichterstatter: Professor Dr. Waetzmann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der
Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Hans-Joachim v. Braunmühl.

Überreicht vom Verfasser.

Physikalische Zeitschrift. 28. Jahrgang. 1927. Seite 141—149.

Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Gase.

Von Hans-Joachim v. Braunmühl.

I. Einleitung.

Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (DK.) von der Temperatur kann man die Isolatoren in zwei Klassen einteilen. In solche, bei denen nur die mit der Wärmeausdehnung verbundene Dichteverminderung für den Abfall der DK. verantwortlich ist und in jene, bei denen außerdem noch eine besondere Temperaturabhängigkeit beobachtet wird.

Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf Gase. Bei den Gasen der ersten Art wird je nach ihrem Charakter die ideale Gasgleichung bzw. eine geeignete Zustandsgleichung

für den Verlauf der DK. maßgebend sein. Für das Verhalten der Gase der zweiten Art hat Debye[1]) im Anschluß an die kinetische Theorie des Paramagnetismus eine Deutung gegeben, in dem er außer den elastisch gebundenen Polarisationselektronen im Inneren der Moleküle fertige elektrische Dipole annimmt.

Unter diesen Voraussetzungen besteht die Polarisation aus einer Verschiebung der Elektronen, die eine Verzerrung des Moleküls bewirkt und aus einem Effekte, der das ganze polare Molekül in die Feldrichtung zu drehen sucht. Diesem molekularen Richteffekt entgegen wirkt die thermische Bewegung der Gasteilchen, welche einen möglichst ungeordneten Zustand der Dipolachsen herbeizuführen bestrebt ist. Es resultiert also eine Polarisation, welche sich zusammensetzt aus der Wirkung der Verschiebungselektronen und des statistischen Gleichgewichts zwischen Richteffekt und Wärmebewegung.

Der vollständige Debyesche Ausdruck

$$\frac{1}{4\pi}\frac{m}{\varrho}(\varepsilon - 1)\ T = a\ T + b$$

(m = Masse eines Moleküls, ϱ = Dichte, T = absolute Temperatur, stellt eine lineare Funktion der Temperatur dar. Das von den Verschiebungselektronen herrührende „optische" Glied ist durch die Neigung der Geraden gegeben

$$a = \sum \frac{n_i e_i^2}{f_i}$$

(n_i = Zahl der Ladungen e_i im Molekül, f_i = Konstante der quasielastischen Bindung).

Das Dipolglied

$$b = \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{k}$$

(μ = elektrisches Moment des Dipols, k = Boltzmannsche Konstante) ist der Ordinatenabschnitt für $T = 0$. Für Gase der ersten Klasse, die keine Dipole haben, verschwindet b.

Während die ursprüngliche Theorie Debye's auf rein klassischen Überlegungen fußt, werden in einer neueren Arbeit[2]) „Die Grundgesetze der elektrischen und magnetischen Erregung vom Standpunkte der Quantentheorie" hergeleitet. Für zweiatomige Dipolgase haben Mensing und Pauli[3]) das Problem nach der Born-Heisenbergschen Quantenmechanik, Manneback[4]) nach der Schrödingerschen Wellenmechanik behandelt. Das hauptsächlichste Ergebnis der quantenmäßigen Rechnungen ist, daß die $\frac{1}{T}$ Abhängigkeit gewahrt bleibt; in dem Ausdruck für b ist jedoch an Stelle des Faktors $\frac{1}{3}$ ein von der Temperatur abhängiger Faktor einzusetzen, der für hohe Temperaturen in den klassischen Wert $\frac{1}{3}$ übergeht[1]).

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912.
2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **27**, 67, 1926.
3) L. Mensing und W. Pauli jr., Physik. Zeitschr. **27**, 563, 1926.
4) C. Manneback, Physik. Zeitschr. **27**, 563, 1926.

II. Problemstellung.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist in der Hauptsache die, mit Hilfe einer empfindlichen Versuchsanordnung[2]) das $\frac{1}{T}$ Gesetz für einige Gase nachzuprüfen. Ferner soll nach Möglichkeit aus dem Temperaturverlauf der DK. über die Polarität bzw. Nichtpolarität der Moleküle eine Entscheidung getroffen und im ersten Falle die Größe des sich nach der klassischen Theorie ergebenden elektrischen Momentes des Dipols bestimmt werden.

III. Die Versuchsanordnung.

a) Die Schwingungskreise.

Zwei Schwingungskreise in Dreipunktschaltung lieferten eine Frequenz von rund 1 000 000 Hertz. Nach Vorversuchen mit BE.-Rohren von Siemens & Halske wurden für die endgültigen Messungen BO.-Rohre mit Oxydkathode von derselben Firma verwendet. Die Heizspannung wurde wesentlich unter dem vorgeschriebenen Maximalwert von 2,1 Volt gehalten. Parallel zur Anodenbatterie lag ein Blockkondensator von großer Kapazität. Die Selbstinduktion bestand aus einer Spule von Hochfrequenzlitze, die vielfach unterteilt war. Die Kapazitäten der Schwingungskreise bestanden aus Drehkondensatoren mit Feineinstellung. Der Meßkreis hatte außerdem parallel dazu den Meßkondensator, welcher gesondert beschrieben werden soll. Im Meßkreis diente der Drehkondensator, auf geringe Kapazität eingestellt, nur zum Ausgleich der durch die wechselnden DK. verschiedener Gase im Meßkondensator verursachten Kapazitätsänderung. Die Kapazität des Kondensators im Vergleichskreise sowie die Gesamtkapazität

1) Einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. Sänger verdanke ich den Hinweis, daß nach einer demnächst erscheinenden Arbeit von C. Manneback auch für mehratomige Gase der klassische Wert $\frac{1}{3}$ erhalten wird. Vgl. Physik. Zeitschr. **28**, 72, 1927.
2) L. Pungs u. G. Prenner, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.

der beiden Kondensatoren des Meßkreises betrug etwa 500 cm. Die Leitungen der Kreise bestanden aus Hochfrequenzlitze, die auf Porzellanrollen geführt waren. Die Kreise selbst waren zur elektrostatischen Abschirmung in geerdeten Eisenblechkästen eingeschlossen. Zur Einstellung der Kondensatoren waren Glasstäbe durch enge Öffnungen nach außen durchgeführt. Über den Selbstinduktionen befand sich in Höhe von 10 cm je eine Koppelungsflachspule. Die beiden Spulen waren hintereinander geschaltet und mit der

b) Gleichrichteranordnung

verbunden. Alle Leitungen liefen in geerdetem Bleirohr. Als Gleichrichter diente ein Telefunkenrohr. Dahinter lag ein Dreiröhrenverstärker der Firma Huth, der mit einem Lautsprecher in der Nähe des Beobachtungsstandes verbunden war. Dieser ließ den Differenzton der beiden Hochfrequenzschwingungen hören.

c) Der Meßkondensator.

Der Konstruktion des Meßkondensators mußte besondere Sorgfalt und Aufmerksamkeit zugewendet werden. In der endgültigen Form war er ein Kreisplattenkondensator aus 15 Aluminiumscheiben von 7 cm Durchmesser und 1 mm Stärke. Acht bzw. sieben dieser Platten wurden an drei Stellen des Umfanges durch drei Messingsäulchen und zwischengelegte, genau auf 3 mm abgedrehte Messingringe, zu je einem System zusammengehalten, das unter sich leitend und in das andere isoliert hineingesetzt war. Die Isolation fand an je drei Stellen der obersten und untersten Platte durch Ebonitscheiben statt.

Dieser Kondensator wurde in einem Druckkessel auf noch zu erwähnende Art befestigt. Der Druckkessel war für den vorliegenden Zweck von der Firma F. Heckmann in Breslau ausgeführt worden. Er bestand aus Kupfer bzw. Messing und konnte die in Frage kommenden Drucke ohne Formänderung aushalten. Der Kessel faßte ein Gasvolumen von 1,8 l. Der Deckel war mit zwei einschraubbaren Kupferrohren zur Zu- und Abführung der zu untersuchenden Gase versehen. Zwei weitere Durchbohrungen, mit Gewinde versehen, sollten zur Aufnahme der elektrischen Zuleitungen zum Kondensator dienen. Hier stellten sich einer geeigneten Art der Zuführung lange Zeit Schwierigkeiten entgegen. Denn die Zuleitungen mußten isoliert, luftdicht, druckfest, temperaturunempfindlich und ölbeständig eingekittet sein.

Die endgültig brauchbare Anordnung war folgende. Die Zuführung bestand aus je einem 3 mm starken, steifen Messingdrahte, welcher mit Bleiglätte-Glyzerinkitt in je einem Quarzröhrchen befestigt war. Das Quarzröhrchen selbst wurde mit demselben Kitt in die Durchbohrung je eines zylindrischen Messingstücks eingefügt, welches in die entsprechenden Öffnungen des Deckels eingeschraubt werden konnte. Wegen der Porösität des Kittes wurden auf die Messingzylinderchen, welche die Quarzrohre und die Zuführungsdrähte trugen, 3 cm weite und 10 cm hohe Messingrohre gelötet. Die Zuleitungsstäbe wurden am oberen Ende durch gedrehte Ebonitscheiben in stabiler Weise isoliert in ihrer Mitte gehalten. Die Scheiben waren durch Siegellack luftdicht mit den weiten Rohren verkittet. Um die oberen Rohrenden lagen einige Windungen dünnen Bleirohres, durch welche ständig ein kalter Wasserstrom langsam zirkulierte. Auf diese Weise wurde erreicht, daß die mit Siegellack gedichteten Enden stets etwa auf Zimmertemperatur blieben und die Luftdichtigkeit der elektrischen Zuführungen praktisch eine vollkommene wurde.

Die Gaszuführungen bestanden aus Kupferrohr. An der Eintrittsstelle waren etwa 1,5 m zu einer Spirale gebogen, die ganz in dem Temperaturbad lag, und durch die der eintretende Gasstrom schon auf Meßtemperatur vorgewärmt wurde. Die Verbindungen der Gas Zu- und Abführung mit den übrigen Teilen der Apparatur geschah durch starke Vakuumschläuche.

Der geerdete Kessel befand sich in einem ebenfalls geerdeten Emailletopf von 20 l Inhalt und konnte elektrisch geheizt sowie durch Kaltwasserschlangen gekühlt werden. Er enthielt als Badflüssigkeit 14 l gewöhnliches Maschinenöl. Für die gründliche Durchmischung des Ölbades sorgte ein elektrisch angetriebener Rührer. — Der Öltopf stand in einer großen, sehr stabilen eichenen Kiste, durch Watte, Holzwolle und Putzwolle wärmeisoliert. Die ganze Kiste stand erschütterungssicher auf einem Betonblock.

d) Die Trocknung und Druckmessung der Gase.

Die zu messenden Gase wurden teilweise Stahlbomben entnommen, teilweise Gasometern, teils wurden sie während des Versuches hergestellt und direkt verwendet. Bevor sie in den Druckkessel kamen, mußten sie einer gründlichen Trocknung unterworfen werden. Die sehr große DK. des Wasserdampfes würde die Meßresultate auch schon bei geringem Feuchtigkeitsgehalte der Gase erheblich fälschen. Als Trocknungsmittel wurden benutzt: Konzentrierte Schwefelsäure, Chlorkalzium, Natronkalk und Phosphorpentoxyd. Die chemischen Eigenschaften der

zu untersuchenden Gase bestimmten die Auswahl unter den Trocknungsmitteln, wobei prinzipiell daran festgehalten wurde, jeweils nur diejenigen Mittel auszuschalten, die chemisch mit den Gasen nicht verträglich waren.

Von den Trocknungsgefäßen gelangte das Gas durch einen Hahn in die Vorwärmspirale und den Kessel.

Die Ausströmungsseite des Kessels war ebenfalls durch einen Hahn abgeschlossen. Zwischen ihm und dem Kessel lag das Manometer, welches zur Druckmessung des Gases im Kessel diente. Vom Saughahn führte eine längere Glas- bzw. Bleirohrleitung zur Luftpumpe.

Zur Druckmessung wurde ein Quecksilbermanometer verwendet.

Die Empfindlichkeit der Meßanordnung verlangte, daß Erschütterungen, auch solche des steinernen Fußbodens durch Umhergehen, vermieden wurden. Daher wurde jede Betätigung von Apparaten während der Messung von einem gemeinsamen Schaltbrett aus bewerkstelligt.

IV. Das Prinzip der Messung.

Die beiden Schwingungskreise lieferten eine Frequenz von ungefähr 1000000 Hertz. Ihre größte Empfindlichkeit, also

$$\frac{\text{meßbare Kapazitätsänderung}}{\text{Gesamtkapazität}}$$

war etwa 10^{-6}. Sie konnte aber wesentlich verändert werden dadurch, daß der Differenzton nicht zwischen den Grundfrequenzen erzeugt wurde, sondern zwischen geeigneten Oberschwingungen. Letztere sind bei der verwendeten Spannungsteilerschaltung in ausreichender Stärke vorhanden.

Der Vergleichskreis blieb unverändert. Am Zusatzkondensator des Meßkondensators wurde die Kapazität variiert, bis der Differenzton im Lautsprecher ungefähr die Tonhöhe 500 hatte. Die genaue Einstellung auf den Ton 500 wurde durch Druckänderung im Kondensator erreicht und durch das Verschwinden der Schwebungen mit der Stimmgabel 500 konstatiert. Jetzt wurde der Druck so weit geändert, daß der Differenzton auf 600 stieg. Nun wurde der Druck wieder ermäßigt, bis Ton 500 sich wieder einstellte. Dieses Verfahren wurde 8—14mal wiederholt und durch ein geeignetes Mittlungsverfahren derjenige Wert der Druckdifferenz berechnet, welcher die Differenztonänderung von 100 bewirkt. Diese Frequenzänderung resultiert aber aus der im Meßkreis stattfindenden Kapazitätsänderung, verursacht durch die Veränderung der DK. des Gases infolge einer Druckvariation.

Kennt man nun die Empfindlichkeit der Anordnung, d. h. diejenige Kapazitätsänderung, welche einer Differenztonänderung von 1 entspricht, so ergibt sich bei bekannter Kapazität des Meßkondensators direkt die Änderung der DK. Hierzu müssen die Daten der Schwingungskreise: ihre Kapazitäten und Selbstinduktionen einschließlich der Zuleitungen und Erdkapazitäten bekannt sein. Diese entzogen sich jedoch genauen Messungen.

Umgekehrt kann man die Apparatur eichen, d. h. mit einem Gase der 1. Klasse, dessen DK.-Verlauf der Zustandsgleichung entspricht, die Empfindlichkeit ermitteln. Dieser Weg, zu dem die Kenntnis der DK. eines Gases bei einer Temperatur gehört, wurde eingeschlagen und als bekannt Sauerstoff bei 0^0, 1 Atm. vorausgesetzt. Dieser Wert wurde aus dem Landolt-Börnstein zu 1,000547 entnommen.

Nun kann man zeigen, daß bei konstanter Temperatur die Werte $\varepsilon - 1$ zweier Gase sich umgekehrt verhalten wie die Druckdifferenzen, die zur gleichen Änderung der Schwebungsfrequenz erforderlich sind.

Nach dem Clausius-Mosottischen Gesetz, das sich ausnahmslos bewährt hat, sofern die Dichteänderung nur durch Druckänderung bei konstanter Temperatur hervorgerufen wird, ist

$$\left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_0 - 1} = \frac{\varrho_1}{\varrho_0} = \frac{p_1}{p_0}\right)_{T = \text{Const}}$$

(der Index o bedeutet $p = 1$ Atm.). Die Überschüsse der DK. über die Einheit sind also den Drucken proportional:

$$\varepsilon - 1 = cp.$$

Ebenso die Änderung dieser Überschüsse den zugehörigen Druckänderungen

$$\Delta(\varepsilon - 1) = c\Delta p.$$

Man kann demnach schreiben

$$\frac{\Delta(\varepsilon - 1)_{\text{Gas}}}{(\varepsilon - 1)_{0\,\text{Gas}}} = \frac{\Delta p_{\text{Gas}}}{p_{0\,\text{Gas}}}$$

und

$$\frac{\Delta(\varepsilon - 1)_{O_2}}{(\varepsilon - 1)_{0\,O_2}} = \frac{\Delta p_{O_2}}{p_{0\,O_2}}.$$

Daraus folgt, da nach Voraussetzung $\Delta(\varepsilon - 1)_{\text{Gas}} = \Delta(\varepsilon - 1)_{O_2}$ ist (beides bewirkt ja eine Tonänderung von 100), daß

$$\frac{(\varepsilon - 1)_{0\,\text{Gas}}}{(\varepsilon - 1)_{0\,O_2}} = \frac{\Delta p_{O_2}}{\Delta p_{\text{Gas}}}. \qquad (1)$$

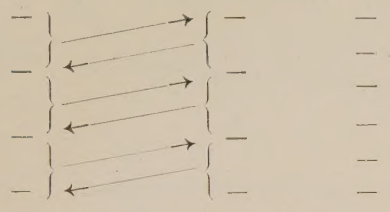
Vor und nach jeder Messung mit dem Gas wurde je eine Messung mit Sauerstoff als Vergleichsgas vorgenommen. Sie diente gleichzeitig als Kontrolle, ob sich etwa während der Messung unzulässige Änderungen von Frequenz oder Empfindlichkeit eingestellt hatten. Der Mittel-

wert des Δp_{O_2} dieser Anfangs- und Endmessungen wurde mit dem Δp_{Gas} nach Formel (1) kombiniert.

Der Wert $(\varepsilon - 1)_0 o_2$ für die Messungstemperatur wurde aus dem als bekannt angenommenen Werte $(\varepsilon - 1)_0 o_2{}^{T=273}$ nach der idealen Gasgleichung berechnet.

Tabelle II gibt ein Beispiel für die Notierung der Druckablesungen. Die Zahlen geben die Ablesungen am linken Manometerschenkel an (in cm) bei Ton 600 bzw. 700. Die Mittlung erfolgte nach folgendem Schema:

Tabelle I.



so daß aus n Ablesungen $2n - 2$-Werte entstanden, die gemittelt wurden. Außerdem wurden die beiden Δp_{O_2}-Mittel der Anfangs- und Endmessung gemittelt und mit dem Δp_{Gas}-Wert kombiniert.

Tabelle II. *CO*.

$T = 54{,}2^0$	600	19. XI. 1925 700		
O_2	39,85	51,05		
			11,15	
	39,95	51,20	11,18	
			11,17	
	40,10	51,40	11,20	
			11,15	
	40,40	51,60	11,10	11,17
			11,15	
	40,50	51,80	11,20	
			11,22	
	40,65	51,85	11,18	
CO	50,75	59,45		
			8,70	
	50,75	59,45	8,70	
			8,65	
	50,85	59,60	8,68	
			8,72	8,70
	50,90	59,65	8,73	
			8,70	
	51,00	59,75	8,70	
			8,70	
	51,10	59,85	8,70	
			8,70	
	51,20	59,90	8,68	
O_2	43,15	54,35		
			11,12	
	43,30	54,45	11,10	
			11,15	
	43,30	54,50	11,18	
			11,17	
	43,35	54,50	11,15	11,15
			11,15	
	43,35	54,50	11,15	
			11,17	
	43,30	54,50	11,20	

$O_2 : CO = 11{,}16 : 8{,}70$

Die Konstanz der Schwingungskreise war von Messung zu Messung verschieden. Es gelang bei den meisten Beobachtungen, die Änderung des Differenztones in dem Bereiche von 5—8 Schwingungen pro 10 Minuten zu halten. Im übrigen gestattete die gewählte Mittelwertbildung, von einer Inkonstanz abzusehen, sofern die Frequenzänderung kontinuierlich und in einer Richtung vor sich geht.

Der mittlere Meßfehler ergibt sich zu etwa 0,5 Proz., wobei angenommen ist, daß 1 Schwebung in 2 sec die untere Grenze des Beobachtbaren darstellt.

Für die Größen a und b, Ordinatenabschnitt und Neigung ergeben sich andere Fehlergrenzen. Die hierbei angegebenen Fehlerwerte sind so gewonnen, daß die Debyesche Gerade durch eine Reihe ausgewählter besonders abweichender Meßpunkte gelegt wurde. Der Spielraum zwischen den Extremalwerten gibt ein Maß für den Fehler des Resultates.

V. Ergebnisse.

Bei den ersten orientierenden Messungen wurde Zimmerluft als Meßgas verwendet. Die Auswertung der Messungen zeigte, daß die erhaltenen Werte zwar gut durch eine Debyesche Gerade darstellbar waren, jedoch ergab sich ein, wenn auch kleiner, positiver Wert für b, was wahrscheinlich auf ungenügende Reinigung des Gases zurückzuführen ist. Da die unmittelbar nach den Luftmessungen an Argon unter Beachtung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln angestellten Messungen einwandfreie Resultate ergaben, wurde den fehlerhaften Ergebnissen an Luft keine besondere Bedeutung beigelegt. Die wünschenswerte Wiederholung der Messungen mußte aus äußeren Gründen unterbleiben.

1. Wasserstoff. H_2.

Das Gas wurde einer Stahlflasche entnommen. Die Meßschwierigkeiten bei der extrem kleinen DK. des Wasserstoffes waren erheblich. Die erforderliche Druckdifferenz und damit die große durchzutreibende Gasmenge gaben zu mannigfachen Fehlern Anlaß. Tabelle III und Fig. 1 geben die Werte für H_2 wieder. Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt einen sehr kleinen negativen Ordinatenabschnitt ($b = 0{,}08 \cdot 10^{-2}$), welcher mit Null zu identifizieren ist. Bei der Ungenauigkeit der H_2-Messung ist dies als unbedenklich zu betrachten.

Wasserstoff ist ein Gas I. Klasse.

Tabelle III. H_2.

T	Δp_{O_2}	Δp_{H_2}	$\cdot 10^6$ $\varepsilon - 1$ gem.	$\cdot 10^{21}$ D[1])
288,8	983	1850	275	0,248
295,2	753	1420	268	0,252
326,7	552	1025	246	0,283
329,7	1115	2058	245	0,287
371,2	1219	2180	225	0,336
383,0	414	718	225	0,356

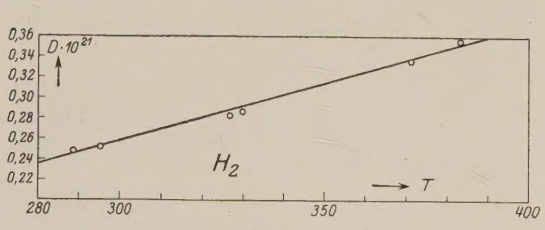


Fig. 1.

2. Argon. *Ar.*

Das Gas wurde einer Stahlflasche entnommen[2]).

Tabelle IV und Fig. 2 zeigen den Temperaturverlauf von $\varepsilon - 1$ und D.

μ ergibt sich mit großer Genauigkeit $= 0$, wie zu erwarten war. ($\mu = -0{,}037 \cdot 10^{-18}$)

$a = 1{,}68 \cdot 10^{-24}$.

Argon hat keine Dipole.

3. Kohlenoxyd. *CO.*

Der Gas wurde dargestellt durch Eintropfenlassen von Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure und im Gasometer gesammelt.

Tabelle VI und Fig. 3 stellen den Temperaturverlauf von $\varepsilon - 1$ und D dar.

Die Ausgleichsrechnung ergibt einen Wert

$$\mu = 0{,}124 \pm 0{,}01 \cdot 10^{-18}$$
$$\alpha = 1{,}96 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-24}.$$

Tabelle IV. Argon.

T	Δp_{O_2}	Δp_{Ar}	10^6 $\varepsilon - 1$ gem.	10^{21} D
296,0	1968	1875	530	0,499
297,0	1016	974	525	0,498
299,4	1927	1841	522	0,504
327,0	2000	1923	475	0,547
327,7	1108	1060	476	0,551
331,8	1580	1516	469	0,556
331,8	1553	1500	467	0,554
342,6	1390	1327	457	0,577
359,4	1381	1333	431	0,599
368,6	1219	1165	430	0,629
372,3	1261	1200	422	0,639
383,0	1270	1236	401	0,633

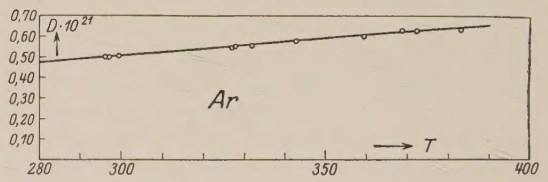


Fig. 2.

Der Wert für das elektrische Moment ist der kleinste von sämtlichen gemessenen Gasen, aber er ist sicher größer als Null und stellt CO in die Reihe der Dipolgase. Modellmäßig kann man sich die Lage folgendermaßen vorstellen[1]). Im Kohlenoxyd sind die C- und O-Atome stickstoffähnlich, d. h. dreifach gebunden; dies ist begreiflich, da C und O durch Aufnahme bzw. Abgabe eines Elektrons stickstoffähnlich werden. Da aber die Kernladung bei O um 2 größer ist als bei C, so wird eine Asymmetrie des Elektronenumlaufes bewirkt, welche die Ursache des gemessenen Momentes darstellt. Die nahe Verwandtschaft zwischen CO und N_2 auch in anderen Punkten wird aus folgender Tabelle deutlich:

Tabelle V.

	ϱ	c_p	$t_{krit.}$	$p^{krit.}_{Atm.}$	Sm	Sp	$\varrho_{flüss.}$	Reibungskoeffizient	Brechungsexponent	ε	Molekulargewicht
N_2	0,001251	0,249	— 149	21	— 210	— 196	0,79	0,000168	1,00039	1,000581	28
CO	0,001250	0,250	— 136	25	— 207	— 190	0,79	0,000167	1,00035	1,000665	28

4. Kohlendioxyd. CO_2.

Auf die Messung von CO_2 wurde wegen des damit verbundenen großen Interesses besondere Sorgfalt verwendet. Das Gas wurde einer Stahlflasche der Breslauer Kohlensäurewerke entnommen. Es läßt sich zeigen, daß innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches für die Kohlensäure die ideale Gasgleichung anwendbar ist. Die Abweichungen liegen weit innerhalb der Meßfehler. Tabelle VII und Fig. 4 geben den Verlauf der Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon - 1$ und D wieder.

Es ergibt sich ein Dipolmoment von

$$\mu = 0{,}145 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-18},$$

1) D = Debyesche Funktion.

2) Für kostenlose Überlassung des Argons habe ich der Firma Linde-Höllriegelskreuth zu danken.

1) Anregungen zu dieser Deutung verdanke ich einer mündlichen Unterhaltung mit Herrn Professor Grimm-Würzburg.

Tabelle VI. CO.

T	Δp_{O_2}	Δp_{CO}	10^6 $\varepsilon - 1$ gem.	10^{21} D
287,5	997	769	674	0,5997
289,8	1000	774	666	0,6022
289,9	996	765	671	0,6072
307,6	1061	812	634	0,6465
315,8	1079	833	612	0,6577
317,1	1090	843	608	0,6589
327,2	1116	870	586	0,6758
332,7	1123	867	582	0,6936
348,5	1168	909	550	0,7200
350,6	1160	892	554	0,7339
361,1	1200	926	536	0,7533
373,2	1227	959	512	0,7681
381,0	1230	969	498	0,7781

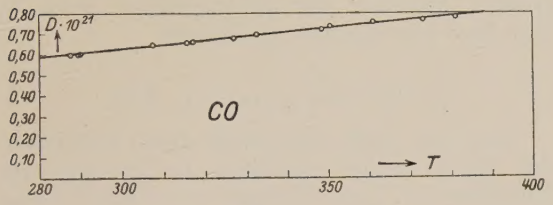


Fig. 3.

Tabelle VII. CO_2.

T	Δp_{O_2}	Δp_{CO_2}	10^6 $\varepsilon - 1$ gem.	10^{21} D
292,2	1309	714	938	0,655
292,8	1335	729	934	0,657
296,2	1976	1101	905	0,679
303,2	1387	754	905	0,683
304,4	1382	750	904	0,687
307,7	1399	750	905	0,703
308,2	1062	574	897	0,699
314,9	1440	778	878	0,698
323,5	2162	1200	830	0,740
332,2	1472	808	819	0,711
333,8	1128	615	820	0,751
336,6	1513	828	812	0,753
342,9	2276	1261	786	0,781
343,6	1545	841	798	0,773
343,7	1537	848	787	0,764
361,3	1207	659	757	0,811
362,3	1573	866	747	0,807
362,7	1605	880	751	0,811
371,8	1622	899	724	0,822
372,5	2398	1335	720	0,853
376,0	1632	913	710	0,824
379,0	1637	902	715	0,844
381,5	1214	679	702	0,840
383,0	1625	914	693	0,835

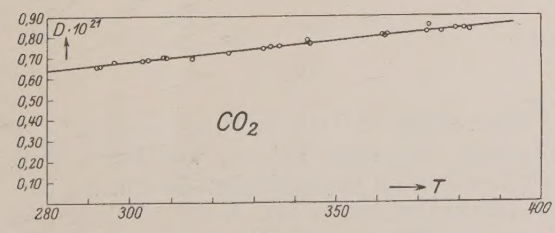


Fig. 4.

welches einen erheblichen Anspruch auf Genauigkeit macht und nicht innerhalb der Meßfehler mit Null identifiziert werden kann. Es stimmt auch sehr gut überein mit dem Werte von Weigt[1]). Als Dipollänge folgt

$$1 - 0{,}031 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Das optische Glied beträgt

$$\alpha = 2{,}09 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-24}.$$

Das Vorhandensein eines elektrischen Momentes in der CO_2-Molekel spricht für ihre Dreieckgestalt, die auch durch die Ergebnisse der Ultra-Rot-Messungen[2]) einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt. Die unsymmetrische Stabform ist nach Überlegungen von Hund[3]) instabil, weil das Vorhandensein eines elektrischen Momentes aber die symmetrische Stabform ausschließt, so vergrößert es die Wahrscheinlichkeit für die Dreiecksgestalt des Kohlensäuremoleküls.

5. Stickoxydul. N_2O.

Das Gas wurde dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumnitrat und im Gasometer aufgefangen. Tabelle VIII zeigt die Meßwerte. Es geht daraus hervor, daß N_2O ein Dipolgas ist. Es kommt in seinen Werten für $\varepsilon - 1$ und μ der Kohlensäure am nächsten.

$$\mu = 0{,}249 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$$
$$a = 2{,}83 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-24}$$
$$l = 0{,}053 \cdot 10^{-8}$$

Tabelle VIII. N_2O.

T	Δp_{O_2}	$\Delta p N_2O$	10^6 $\varepsilon - 1$	10^{21} D
287,9	992	468	1099	0,975
304,8	1039	509	1000	0,995
319,6	1097	526	975	1,067
333,1	1115	552	906	1,076
368,5	1142	566	820	1,192

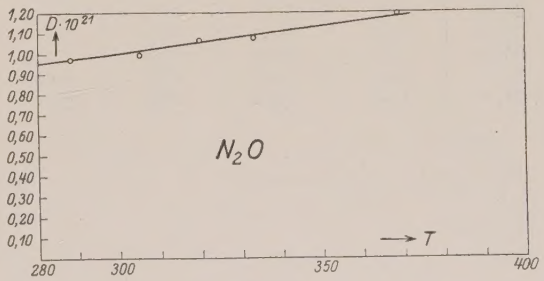


Fig. 5.

1) C. Weigt, Physik. Zeitschr. **22**, 643, 1921.
2) Cl. Schäfer u. B. Philipps, Zeitschr. f. Phys. **36**, 641, 1926.
3) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81, 1924.

Tabelle IX.

	ϱ	c_p	$t_{krit.}$	$p_{krit.}$	S_m	S_p	Reibungs-koeffiz.	Brechungs-exponent	$\varepsilon - 1_{25^0}$	Molekular-gewicht
N_2O . . .	0,001978	0,220	37	59	— 103	— 90	0,000136	1,00052	1,000995	44
CO_2 . . .	0,001977	0,202	31	55	— 57	— 79	0,000138	1,00045	1,000905	44

Der Wert der DK. von N_2O kommt dem von CO_2 nahe. Die Verfolgung einer Ähnlichkeit in anderen Eigenschaften führt zu einer analogen Verwandtschaft, wie zwischen N_2 und CO. Die Übereinstimmung ist allerdings nicht so schlagend.

6. Schwefelwasserstoff. H_2S.

Das Gas wurde dargestellt aus Schwefelnatrium und verdünnter Salzsäure. Die D-Kurve zeigt nur für die ersten Werte (bei tiefen Temperaturen) den zu erwartenden Verlauf. Bei höheren Temperaturen findet ein starkes Absinken statt. Die Vermutung lag nahe, diesen Verlauf als Dissoziationserscheinung zu erklären. Nach den Messungen der Dissoziation des H_2S beträgt jedoch in dem gemessenen Temperaturbereich das danach zu erwartende Absinken der Kurve maximal nur einige Promille des gemessenen. Wahrscheinlicher ist eine chemische Reaktion des H_2S mit dem Kupfer des Druckkessels, wodurch H_2 freiwerden würde. Hierfür spricht auch das stark angegriffene Innere des Kessels nach der Messung. Verwertbar waren nur die ersten Punkte. Aus ihnen ergibt sich bei verschiedenen Kombinationen der gemessenen Werte

Tabelle X. H_2S.

T	Δp_{O_2}	Δp_{H_2S}	10^6 $\varepsilon - 1_{gem.}$	10^{21} D
286,6	1078	156,0	3601	3,150
287,4	1069	147,9	3755	3,304
306,7	1126	165,1	3323	3,329
330,5	1208	190,3	2863	3,338
347,5	1245	211,9	2524	3,247
347,6	1282	221,7	2484	3,196
369,5	1254	245,9	2062	2,999
380,0	1246	242,9	1838	2,827
387,0	1265	259,1	1889	3,014

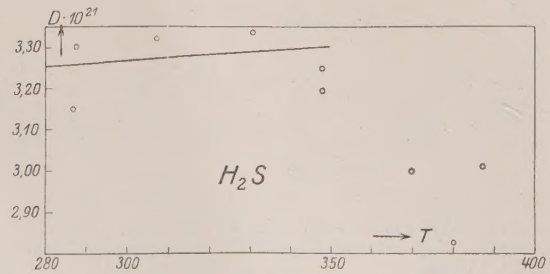


Fig. 6.

ein maximales Schwanken von b zwischen 2,49 und $3{,}26 \cdot 10^{-21}$. Das entspricht einem μ zwischen 1,01 und 1,15. Der wahrscheinlichste Wert für μ ergibt sich als

$$\mu = 1{,}101 \pm 0{,}05\ 10^{-18}$$
$$a = 0{,}69 \cdot 10^{-24}.$$

Schwefelwasserstoff ist ein Dipolgas mit großem Moment; der zahlenmäßige Wert ist aber hier von geringer Sicherheit.

7. Chlorwasserstoff. HCl.

Das Gas wurde dargestellt durch Eintropfen von konzentrierter Salzsäure in konzentrierte Schwefelsäure. Der Verlauf der Debyeschen Geraden entspricht den Erwartungen. Es ergibt sich als Wert $b = 3{,}36 \cdot 10^{-21}$. Daraus folgt ein

$$\mu = 1{,}180 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18},$$
$$a = 1{,}40 \cdot 10^{-24},$$
$$l = 0{,}25 \cdot 10^{-8}.$$

Tabelle XI. HCl.

T	Δp_{O_2}	Δp_{HCl}	10^6 $\varepsilon - 1_{gem.}$	10^{21} D
288,7	1074	130,0	4275	3,812
289,1	1075	132,6	4189	3,745
310,2	1119	146,0	3690	3,798
324,6	1226	166,1	3394	3,826
332,3	1215	170,7	3200	3,780
355,1	1319	190,6	2911	3,927
357,2	1302	194,0	2806	3,830
379,0	1357	210,5	2539	3,901
389,0	1366	217,2	2413	3,906

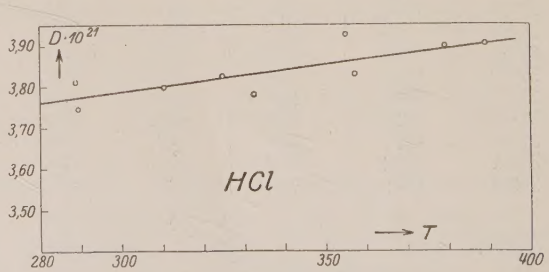


Fig. 7.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Waetzmann im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Es ist mir Bedürfnis, Herrn Prof. Waetzmann danken zu können für

das unwandelbar liebenswürdige Entgegenkommen und die aufmunternde Hilfe, mit denen er mich und diese Arbeit während dreier Jahre gefördert hat. Herrn Dr. J. Friese habe ich für wertvolle Ratschläge zu danken, der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung von Mitteln zur Beschaffung eines Teiles der benutzten Apparate.

Anmerkung von E. Waetzmann. Es war natürlich beabsichtigt, einige der vorstehend beschriebenen Messungen zu wiederholen, namentlich die Messungen an Luft. Auch sollte die Meßanordnung verbessert und die Messungen über einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt werden. Da sich das aus äußeren Gründen zurzeit nicht durchführen ließ und die bisherigen Messungen schon ein gewisses Interesse beanspruchen dürften, schien es mir nicht richtig, die Publikation auf ungewisse Zeit hinauszuschieben.

Breslau, im Oktober 1926.

(Eingegangen 1. Dezember 1926.)

Lebenslauf.

Am 13. September 1900 zu Tarnowitz O/S. als Sohn des Oberforstmeisters Wilhelm v. Braunmühl geboren, bestand ich im Herbst 1918 die Notreifeprüfung am Realgymnasium meiner Heimatstadt. Nach kurzer Dienstzeit als Fahnenjunker im Garde-Jäger-Battaillon zu Potsdam studierte ich 1919—1926 an den Universitäten Breslau und München.

In Breslau hörte ich bei den Professoren Biltz, Buchwald, Herz, Jüttner, Kneser, Ladenburg, Landsberger, Lummer, Patzack, Reiche, Schaefer, Schrödinger, Schur, Waetzmann, Wilkens.

In München bei Donle, Kehrer, Kerschensteiner, Kutscher, Lindemann, Sommerfeld, Strich, Voss, Wien, Wölfflin.

Ihnen allen spreche ich meinen ergebensten Dank aus. Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt, auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Waetzmann. Ihm bin ich in jeder Weise zu besonderem Danke verpflichtet.

Hans-Joachim v. Braunmühl